

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-230103

(43)Date of publication of application : 10.09.1996

(51)Int. Cl.

B32B 15/08

H05K 1/03

(21)Application number : 07-037461

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 27.02.1995

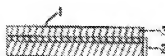
(72)Inventor : INOUE HIROSHI
TAKABAYASHI SEIICHIRO
TANIOKA RIKIO

(54) METAL FOIL-LAMINATED POLYIMIDE FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To integrally laminate a metal foil and a polyimide substrate layer with high adhesion by laying the metal foil over a multilayer polyimide thin film provided by integrally laminating thermoplastic aromatic polyimide layers of a low logarithmic viscosity on a side of a high temperature-resistant polyimide substrate layer, and then heating and pressurizing the layers.

CONSTITUTION: A multilayer polyimide film 2 of a metal foil-laminated polyimide film 1 is formed by coating at least one side of a high temperature-resistant aromatic polyimide substrate layer with a thin film formed by applying thereto a thermoplastic aromatic polyimide thin film by a coating method, and then drying and heating the laminate. The metal foil-laminated polyimide film 1 is formed by laying a metal foil on the thermoplastic aromatic polyimide thin film of the multilayer polyimide film 2 and then heating and pressuring them for lamination.



(19) 日本国特許 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-230103

(43) 公開日 平成8年(1996)9月10日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B	15/08		B 3 2 B 15/08	R
				J
H 0 5 K	1/03	7511-4E	H 0 5 K 1/03	H

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平7-37461

(22) 出願日 平成7年(1995)2月27日

(71) 出願人 000090208

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番22号

(72) 発明者 井上 浩

大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社枚方研究所内

(72) 発明者 高林 誠一郎

大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社枚方研究所内

(72) 発明者 谷岡 力夫

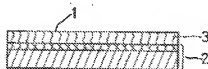
大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社枚方研究所内

(54) 【発明の名称】 金属箔積層ポリイミドフィルム

(57) 【要約】

【目的】 耐熱性、接着性および信頼性の高い金属箔積層ポリイミドフィルムを提供する。

【構成】 高耐熱性ポリイミドフィルムに積層した低粘度の芳香族ポリイミドによって金属箔を積層した金属箔等香族ポリイミドフィルム。

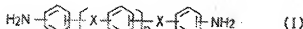


1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ポリイミドフィルムの少なくとも片面に金属箔が熱可塑性の芳香族ポリイミド層によって接合された積層体において、高耐熱性の芳香族ポリイミド層の少なくとも片面に低付粘性度の熱可塑性芳香族ポリイミドが一体に積層されている多層ポリイミドフィルムの熱可塑性のポリイミド層と金属箔とを重ね合わせた後、加熱加圧して積層されていることを特徴とする金属箔積層ポリイミドフィルム。

*



（但し、XはO、CO、C(CH₃)₂、またはSO₂であり、2つ以上の場合にはそれぞれ同一でも異なってもよく、nは0～4の整数である）で示される芳香族ジアミン化合物と、芳香族ジカルボン酸無水物またはその誘導体とを有機溶剤溶液中で重合、イミド化して得られた、付数粘度（N、N-ジメチルアセトアミド、30℃、0.5g/100ml）が0.1～1.2、ガラス転移温度（T_g）が200～300℃の両末端封止ポリイミドである請求項4記載の金属箔積層ポリイミドフィルム。

【請求項4】 多層ポリイミドフィルムが、高耐熱性の芳香族ポリイミドの層の少なくとも片面に予め接着性を付与するための活性化処理を施した後、低付粘性度の熱可塑性芳香族ポリイミド溶液を塗布し、乾燥のための熱処理に付することにより得られたものである請求項1記載の金属箔積層ポリイミドフィルム。

【請求項5】 多層ポリイミドフィルムが、高耐熱性の芳香族ポリイミドフィルムの少なくとも片面に低付粘性度の熱可塑性芳香族ポリイミドにシランカップリング剤を添加した溶液を塗布し、乾燥のための熱処理に付することにより得られたものである請求項1記載の金属箔積層ポリイミドフィルム。

【請求項6】 金属箔が電解銅箔である請求項1記載の金属箔積層ポリイミドフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明の金属箔積層ポリイミドフィルムは、熱可塑性芳香族ポリイミド層を表面に有する高耐熱性の芳香族ポリイミドフィルムが、高い寸法安定性および機械的物性を有していると共に、熱可塑性芳香族ポリイミド層と高耐熱性の芳香族ポリイミドフィルムとの接合が強固であり、さらに高耐熱性の芳香族ポリイミドフィルムと金属箔との接合が、エポキシ樹脂のような熱硬化性の接着剤等をまったく使用せずに、熱可塑性芳香族ポリイミドの層と金属箔との熱圧着で接合されているので、エポキシ樹脂のように硬化劣化するこ

2

* 【請求項2】 多層ポリイミドフィルムの線膨張係数が $1 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ である請求項1記載の金属箔積層ポリイミドフィルム。

【請求項3】 低付粘性度の熱可塑性芳香族ポリイミドが、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物またはその誘導体を30モル%以上含む芳香族テトラカルボン酸二無水物またはその誘導体と、一般式1

【化1】

とほとんどなく高い耐熱性を有するものである。本発明の金属箔積層ポリイミドフィルムは、印刷回路基板、TAB用テープ、複合リードフレーム等に有用である。

【0002】

20 【従来の技術】 従来、金属箔と耐熱性フィルム（例えば、芳香族ポリイミド）支持体とからなる複合材料（例えば、脚置基等）は、芳香族ポリイミドフィルムと金属箔とを「エポキシ樹脂等の熱硬化性接着剤」を介して熱圧着することによって積層して製造されることが、一般的であった。

【0003】 しかし、前記複合材料における熱硬化した接着剤層は、適当な接着力が保持される常時使用温度がせいぜい200℃以下であったので、ハンダ廻り等の高温に晒される加工工程、または、高温に晒される用途では使用できないという問題があり、金属箔と耐熱性フィルムとの複合材料としてはより耐熱性のあるものが期待されていた。

30 【0004】 その対策として、耐熱性のある接着剤の検討が種々行われているが、高い耐熱性を有する接着剤は、積層工程が高温を必要とし、複雑な積層工程を必要とし、また、得られた積層体が充分な接着性を示さないことが多い等の問題があり、実用的ではなかった。

40 【0005】 一方、熱硬化性の接着剤等をまったく使用しないで、芳香族ポリイミドフィルム支持体に金属箔が形成されている「無接着剤型の複合材料」も、いくつか検討されている。

【0006】 例えば、『無接着剤型の複合材料』の製法としては、芳香族ポリイミド前駆体（芳香族ポリアミド酸）の溶液を、金属箔上で流延、乾燥した複合材料、あるいは、芳香族ポリイミドフィルム上に金属をメッキしたり、および/または、真空蒸着したりした複合材料が提案されている。

50 【0007】 しかし、前述の流延剥離法による複合材料は、支持体層を充分に厚くすることが極めて困難であ

たり、あるいは、製膜工程における溶剤の蒸発・除去工程が極めて長時間となって生産性が低いという問題点があった。また、前述の金属メッキ法および/または金属蒸着法は、金属層の厚さを十分に厚くすることが困難であり、この点において生産性が低かったのである。

【0008】さらに、最近、熱可塑性を有するポリイミドと金属層との積層、あるいはポリイミドフィルムと金属箔との積層に熱可塑性ポリイミドを使用することによって製造した積層体(特開昭62-53827号公報、特開平6-93238号公報、特開平6-218880号公報)が提案されている。

【0009】しかし、これらの積層体は熱可塑性ポリイミドの耐熱性、寸法安定性、機械的物性の点が充分でなく、金属箔と多層ポリイミドフィルムとの積層に比較的厳しい条件(圧力、時間)が必要のため、工業的な生産スピードで製造した場合には得られる金属箔積層ポリイミドフィルムの信頼性(再現性)に問題がある。したがって、これらの熱可塑性のポリイミドを使用した金属箔積層体の特性も満足できるものではない。

【0010】さらに、多層押出成形法(熱圧着性の芳香族ポリイミドの薄層が特定の耐熱性の芳香族ポリイミドに基体膜の少なくて片面に一体に積層されている多層押し出しポリイミドフィルムと「金属箔」とを加熱圧着した積層体(特開平4-33847〜8号公報)が提案されているが、多層押し出しを使用する場合、ポリアミック酸溶液の乾燥の作業性と積層体の物性の両方を満足することは容易ではない。

【0011】
【発明が解決しようとする課題】この発明の目的は、高い耐熱性を有する芳香族ポリイミドフィルムからなる支持体と金属箔とが、高い接着力で一体に接着され積層されていて、芳香族ポリイミドのみからなる支持体と金属箔とがポリイミドによって積層されている金属箔積層ポリイミドフィルムを提供することである。

【0012】
【課題を解決するための手段】すなわち、この発明は、芳香族ポリイミドフィルムの少なくとも片面に金属箔が熱可塑性の芳香族ポリイミド層によって接合された積層体において、高耐熱性の芳香族ポリイミドの層の少なくとも片面に低付数粘度の熱可塑性芳香族ポリイミドが一体に積層されている多層ポリイミドフィルムの熱可塑性のポリイミド層と金属箔とが重ね合わされた後、加熱加圧して積層されていることを特徴とする金属箔積層ポリイミドフィルムに関するものである。

【0013】以下、この発明について、図面も参考にして、詳しく説明する。図1において、金属箔積層ポリイミドフィルム1は、高耐熱性の芳香族ポリイミドフィルムの片面に低付数粘度の熱可塑性芳香族ポリイミドが一体に積層されている多層ポリイミドフィルム2の低付数粘度の熱可塑性ポリイミド層と金属箔3とが積層された

ものである。また、図2において金属箔積層ポリイミドフィルム1は、高耐熱性の芳香族ポリイミドフィルムの両面に低付数粘度の熱可塑性芳香族ポリイミドが積層されている多層ポリイミドフィルム2の熱可塑性ポリイミド層と金属箔3とがその両面に積層されているものである。

【0014】この発明において使用されている多層ポリイミドフィルムは、高耐熱性の芳香族ポリイミドフィルムからなる基体層Aの少なくとも片面に低付数粘度の熱可塑性芳香族ポリイミドからなる薄層Bが、一体に積層されている多層ポリイミドフィルムである。

【0015】上記高耐熱性の芳香族ポリイミドフィルムは、芳香族テトラカルボン酸二無水物またはその誘導体と芳香族ジアミンとから有機性溶媒中それ自体公知の方法によって、重合、溶融、乾燥、イミドして得られる。特に、高耐熱性の芳香族ポリイミドフィルムとして、30モル%以上、特に50モル%以上のビフェニルテトラカルボン酸成分(特に3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物)と50モル%以上のフェニレンジアミン成分(特にp-フェニレンジアミン)とから、重合およびイミド化によって得られる芳香族ポリイミドであることが、得られる多層ポリイミドフィルムおよび金属箔積層ポリイミドフィルムの耐熱性、機械的強度、線膨張係数、寸法安定性の点から好ましい。他の残部(もしも2種類のテトラカルボン酸二無水物および/またはジアミンを使用する場合)芳香族テトラカルボン酸二無水物としてはピロメリット酸二無水物が、また芳香族ジアミンとしてはジアミノジフェニルエーテルが好ましい。

【0016】上記の有機性溶媒としては、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム等のアミド系溶媒、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルフォスホルアミド、ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン、ジメチルテトラメチレンスルホン、エチレングリコール等を挙げることができる。これらの有機性溶媒は、ベンゼン、トルエン、ベンゾニトリル、キシレン、ソルベントナフサ、およびジシオキサンのような他の有機溶媒と混合して使用することもできる。

【0017】上記高耐熱性の芳香族ポリイミドフィルムとしては、厚さが9〜15 μm であるものが好ましい。また上記高耐熱性の芳香族ポリイミドフィルムとしては、表面がプラズマ処理、あるいはポリアミック酸フィルムの段階でその表面をアミノシランカップリング剤で処理、乾燥、加熱処理したものが好ましい。

【0018】この発明における前記の多層ポリイミドフィルムは、高耐熱性の芳香族ポリイミドフィルムの少なくとも片面に、熱可塑性の芳香族ポリイミド溶液を塗布・コーティング、乾燥のための加熱処理することによって製造することができる。

【0019】上記高耐熱性の芳香族ポリイミドフィルム表面への熱可塑性の芳香族ポリイミド溶液の塗布は、それ自体公知の種々のコーティング方式、例えばブレードコーター、ナイフコーター、食器コーター、コマコーター、リハースロールコーター、グラビヤコーターなどを使用して行うことができる。

【0020】コーティング液中の熱可塑性の芳香族ポリイミド溶液は、芳香族ジアミン成分と芳香族テトラカルボン酸成分とを、芳香族ポリイミドが低対数粘度であってかつ熱可塑性となるように各成分を選択し、前記有機溶媒性溶媒中で重合することによって得ることができるものである。

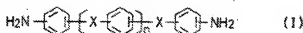
【0021】この発明においては、低対数粘度の熱可塑性の芳香族ポリイミド層を使用することが必要であり、これによって、信頼性（再現性）の高い金属箔層ポリイミドフィルムが得られるのである。前記の熱可塑性の芳香族ポリイミドは対数粘度が0.1～1.2（N、N-ジメチルアセトアミド、30℃、0.5g/100ml）、特に0.2～0.6の低対数粘度のものが好ましい。

【0022】上記熱可塑性の芳香族ポリイミドとしては、芳香族テトラカルボン酸成分としてベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物も使用可能であるが、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニル

オルトテトラカルボン酸二無水物が好ましい。そのなかでも特に芳香族テトラカルボン酸成分として、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を芳香族テトラカルボン酸成分中30モル%以上、特に50モル%以上使用したものが好ましい。また、芳香族ジアミン成分としては、ジアミノジフェニルエーテル類、ビス（アミノフェノキシ）ベンゼン類、ビス（アミノフェノキシフェニル）スルホン類、ビス（アミノフェノキシフェニル）プロパン類が好ましい。また、ジアミン成分として、5～25モル%のジアミノシロキサンと75～95モル%の芳香族ジアミンとを使用したものが好適に使用される。

【0023】上記熱可塑性の芳香族ポリイミドの流動性を上げる目的で、芳香族ジカルボン酸無水物を使用してアミック酸の両末端のアミンまたはジカルボキシル基を封鎖（封止）したものが好ましい。封鎖（封止）剤として、芳香族ジカルボン酸無水物としてフタル酸無水物が特に好ましく、芳香族モノアミンとしてアニリンも使用できる。特にこの発明において、低対数粘度の熱可塑性の芳香族ポリイミドとして、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物またはその誘導体を30モル%以上含む芳香族テトラカルボン酸二無水物またはその誘導体と、一般式I

【化2】



（但し、XはO、CO、C(CH₃)₂、またはSO₂であり、2つ以上の場合はそれぞれ同一でも異なってもよく、nは0～4の整数である）で示される芳香族ジアミン化合物と、芳香族ジカルボン酸無水物またはその誘導体とを有機溶媒性溶媒中で重合、イミド化して得られた、対数粘度（N、N-ジメチルアセトアミド、30℃、0.5g/100ml）が0.1～1.2、ガラス転移温度（T_g）が200～300℃の両末端封止熱可塑性ポリイミドが好適に使用される。

【0024】上記熱可塑性の芳香族ポリイミド溶液には、高耐熱性の芳香族ポリイミドフィルムとの接着性を改良する目的で、アミノシラン、エポキシシラン、メルカプトシラン等のカップリング剤を添加することが好ましい。また熱可塑性の芳香族ポリイミド溶液は、酸化チタン、二酸化ケイ素等のフィラーを添付してもよい。フィラーの添加はどの段階でもよい。

【0025】上記熱可塑性の芳香族ポリイミド溶液は、有機溶媒性溶媒中のポリマー濃度が5～50重量%、特に7～40重量%であり、30℃で測定した固相粘度が

0.5～1000ポイズ、特に0.7～300ポイズであるものが好ましい。

【0026】前記高耐熱性の芳香族ポリイミドフィルムの表面への熱可塑性の芳香族ポリイミド溶液の塗布量は、高耐熱性の芳香族ポリイミドフィルムに対して、重合体重量基準で2～10重量%、特に5～90重量%であることが好ましい。前記高耐熱性の芳香族ポリイミドフィルムの表面への熱可塑性の芳香族ポリイミド溶液を塗布して得られた積層物を、50～350℃の温度で乾燥、加熱して多層ポリイミドフィルムを得ることができる。

【0027】前記の熱可塑性の芳香族ポリイミド層を片面に設けたポリイミドフィルムは、全体の厚さが8～250μm、特に8～200μm、更に好ましくは10～150μm程度である。

【0028】この発明においては、前記の多層ポリイミドフィルムが、高耐熱性の芳香族ポリイミドフィルムの片面に熱可塑性の芳香族ポリイミドフィルム（層B）を設けた2層積層のフィルムであっても、また高耐熱性

の芳香族ポリイミドフィルムの両面に薄層B、及びB'を設けた、3層構造のフィルムであってもよい。

【0029】この発明においては、多層ポリイミドフィルムが3層構造のフィルムの場合、薄層の厚さの比B/B'がほぼ等しい厚さ（薄層の厚さの比B/B'が0.8〜1.2、特に0.9〜1.1の範囲内）であることが、金属箔積層ポリイミドフィルムのガール性が極めて小さくなるので最適である。

【0030】この発明の金属箔積層ポリイミドフィルムにおいて使用されている金属箔としては、アルミニウム、銅、鉄、金、銀からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属または合金からなる導電性の金属箔であればよく、特に、厚さが5〜100 μ m、更に好ましくは10〜60 μ mであり、幅が5〜200cmである長尺の電解銅箔を好適に挙げることができる。

【0031】この発明の金属箔積層ポリイミドフィルムの製造は、例えば好適には、前述の多層ポリイミドフィルムの片側または両面に、金属箔を直接に重ね合わせて、その積層体を一対の熱ロール間に供給して、熱可塑性ポリイミドのガラス転移点（T_g）より高い温度、好適には熱可塑性ポリイミドのガラス転移点（T_g）より高い温度でかつ230〜400℃（好ましくは240〜380℃）の圧着温度、および、1〜500kg/cm、特に2〜300kg/cm、その中でも特に5〜50kg/cmの比較的低い熱ロール間縦圧力で、連続的に熱圧着することによって行われるのである。

【0032】前記の方法において、熱圧着操作は、銅箔等の金属箔の熱劣化を防止するために、酸素ガス、ネオンガス、アルゴンガス等の不活性ガスの雰囲気下、あるいは、銅箔等の金属箔上に熱劣化防止用の金属箔（例えば、ステンレス箔、アルミニウム箔等）を重ね合わせて、高温での加熱圧着をすることが好ましい。

【0033】前記の方法においては、例えば、図3に示す装置を使用し、しかも、長尺の多層ポリイミドフィルムおよび金属箔を使用して、連続的に行うことができる。

【0034】上記の方法としては、図3に示す装置を使用して、原料供給ロール7からの長尺の2層ポリイミドフィルム10（高耐熱性の基体層Aおよび熱可塑性の芳香族ポリイミドの薄層Bからなり、その熱可塑性薄層Bを上向きとして）、をエキスパンドロール11、案内ロール12など經由で、緊張状態で、一対の熱ロール13および14（弾性ロールまたは熱ロール）の間へ供給すると共に、一方、原料供給ロール6から長尺の金属箔20を、エキスパンドロール11など經由で、緊張状態で、前記一対の熱ロール間へ供給して、両者を直接に重ね合わせると共に、熱ロール13および14で熱圧着して、一体に積層して、その積層体を好適には冷却ロール（図示されていない）を通して冷却して、最後に、巻き取りロール15によって、巻き取り速度1〜200cm

/分、特に5〜100cm/分で連続的に巻き取り金属箔積層ポリイミドフィルムを製造することが好ましい。

【0035】また、上記方法において、8尺の3層側出ポリイミドフィルムを使用する場合には、前記の図3の装置における中央の原料供給ロール7から前記の3層ポリイミドフィルム10を供給すると共に、上下の原料供給ロール6および8から金属箔20および20'を同時に供給して、両者を重ね合わせて熱ロール13および14の間へ供給することによって、熱圧着することができる。上記の方法で得られた金属箔積層ポリイミドフィルムは、薄層Bと前記の金属箔とが直接に熱圧着されており、その接着強度（90°〜割離法）が、室温で、少なくとも0.6kg/cm、特に0.7〜5kg/cm程度であり、更にハンダ浴（約288℃）に10秒間浸漬して熱処理させて、熱圧着面において剥れ、割れ等が生じることがない耐熱性の優れたものである。

【0036】巻き取りロール15は、金属箔積層ポリイミドフィルムに過度のストレスをかけないために、巻き取りロールコア径が25cm以上のものを用いることが好ましい。巻き取りロールに巻いた金属箔積層ポリイミドフィルムを使用するときには、巻き癖をそれ自体公知の方法で解除して使用することが好ましい。

【0037】さらに、この発明の他の一の実態として、前記5層の金属箔積層フィルムの片面あるいは両面に前記の熱可塑性芳香族ポリイミド層を設け、更にその上に金属箔を設けた7層あるいは9層の金属箔積層フィルムが含まれる。この7層あるいは9層の金属箔積層フィルムは厚み（全体）が100〜400 μ mとすることが好ましい。また、この発明の他の態様として、3層ポリイミドフィルムの片面に金属箔が積層され、他の面に1C（シリコン）が積層された5層の積層フィルムも含まれる。

【0038】

【実施例】以下にこの発明の実施例を示す。以下の各例において部は重量部を示し、各例の測定は以下に示す試験方法によって行った。

対熱強度
対熱強度＝自然対数（溶液粘度／溶着粘度）×溶着の濃度

溶着濃度はポリマー0.5gを溶媒100mlに溶解して測定した。

ガラス転移温度（T_g）

示差走査熱分析（DSC）で求めたが、あるいはフィルム状試料を熱機械分析（TMA）の測定より求めた。

接着強度

金属箔積層フィルムの接着強度は1PC-TM（2、4、9、）の「90°〜割離法」によって測定した。

耐ハンダ性

1PC-TM-650（2、4、13）に単熱した測定法で、288±5℃の温度に維持したハンダ浴に、試料

の金属箔積層フィルムを、金属箔側とハンタ浴とが接触するように10秒間停かべて、金属箔積層フィルムの膨れ、割れ等の有無を肉眼で判断（良否を決定）する方法で行った。

信頼性（再塑性）

同じ操作を10回くりかえして、いずれも同程度の結果が得られたものを良好、1回でも不合格の結果が得られたものを不良と評価した。

寸法変化率

金属箔積層ポリイミドフィルム（銅箔版）の上にA、Bの2点を刻印し、この間隔A、Bの長さを測定した。さらに、常法に従っての銅箔版を全面エッチング、水洗、乾燥工程を経た後、上記のA、B間の距離を測定し、以下の式を用いて寸法変化率を求めた。この値が小さい程寸法の変化が小さく、寸法精度が良いことを示す。

寸法変化率 = $\left\{ \frac{(L_1 - L_2)}{L_1} \right\} \times 100 (\%)$

L₁ : エッチング前のA、B間の長さ

L₂ : エッチング後のA、B間の長さ

引張試験、線膨張係数

ASTM D-882に準ずる方法で、引張強度、伸び率および弾性率を測定した。線膨張係数は試料フィルムを400℃で熱処理した後の試料フィルムについて長手方向について、50〜300℃において5℃/minで測定した。

回転粘度

東京計測株式会社 のビスメトロンを用い、30℃で測定した。

【0039】 参考例1

窒素導入管、温度計、溶液冷却器、および、攪拌機を備えた反応容器に、溶媒としてN、N-ジメチルアセタミド（DMAc）3600部、さらに、

- (a) 芳香族テトラカルボン酸成分：3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（s-BPDA）83, 85部（285ミリモル）および2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（a-BPDA）83, 85部（285ミリモル）、
- (b) 芳香族ジアミン成分：ビス（4-（4-アミノフェノキシ）フェニル）スルホン（4-BAPS）259, 5部（600ミリモル）、および、
- (c) 芳香族ジカルボン酸成分：無水フタル酸（PA）8, 8部（60ミリモル）、さらに、粒径約600ÅのコロイダルシリカのDMAc溶液をコロイダルシリカの重量が2部になるように添加し、25℃で6時間攪拌してポリアミック酸の溶液（濃度：10重量%、回転粘度：30ポイズ）を得た。

【0040】 参考例2
参考例1で調製したポリアミック酸溶液50部に共沸脱水用トルエン50部を添加し、窒素ガスを吹き込みながら、攪拌して生成水を留去させながら、約165℃の反応温度で4時間反応させて、均一な熱可塑性芳香族ホ

リミドのDMAc溶液（10重量%、回転粘度：25ポイズ）を製造した。この重合体溶液の一部をメタノール中に注入し、シリカを含む重合体を析出し、芳香族ポリイミドの粉末を回収し、この芳香族ポリイミドの粉末を熱メタノールで洗浄してから乾燥して、熱可塑性芳香族ポリイミドを得た。この熱可塑性芳香族ポリイミドはT_gが269℃、対数粘度が0.36であった。

【0041】 参考例3

参考例1で使用した反応容器に、DMAc3980部を添加し、さらに、

- (a) 芳香族テトラカルボン酸成分として、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（s-BPDA）113, 0部（384ミリモル）および2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（a-BPDA）113, 0部（384ミリモル）、
- (b) 芳香族ジアミン成分：1, 4-ジアミノジフェニルエーテル（DADE）80, 1部（400ミリモル）および1, 4-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン（APB）116, 9部（400ミリモル）、並びに
- (c) 芳香族ジカルボン酸成分：無水フタル酸（PA）9, 48部（64ミリモル）を添加した他は、参考例1と同様にして、ポリアミック酸溶液を調製した。このポリアミック酸溶液50部に共沸脱水用トルエン50部を添加し、窒素ガスを吹き込みながら、攪拌して生成水を留去させながら、約165℃の反応温度で4時間反応させて、均一な熱可塑性芳香族ポリイミドのDMAc溶液（10重量%、回転粘度：30ポイズ）を得た。この重合体溶液の一部をメタノール中に注入し、重合体を析出し、ポリイミドの粉末を回収し、このポリイミドの粉末を熱メタノールで洗浄してから乾燥して、熱可塑性芳香族ポリイミド粉末（回収率：95%）を得た。得られたポリイミド粉末の対数粘度は0.38であった。

【0042】 参考例4

窒素導入管、温度計、仕込・留出口および攪拌機を備えたガラス製フラスコに2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（a-BPDA）26, 48部（90ミリモル）、ω, ω'-ビス（3-アミノプロピル）ポリジメチルシロキサン（BAPS）（信越シリコン株式会社 製、X-22-161AS）16, 8部（20ミリモル）、およびN-メチル-2-ピロリドン（NMP）300部を仕込み、窒素気流中で溶解させた後に、更に2, 2-ビス[4-（4-シアミノフェノキシ）フェニル]プロパン（BAPP）28, 74部（70ミリモル）を添加し、さらにキシレンを50部添加して200℃で3時間還流下に攪拌して反応水を除去した後、ポリイミドシロキサンが18重量%溶解したポリイミド溶液を得た。次に、室温に戻したポリアミック酸を加圧濾過してイオン交換水を使用して析出、洗浄して、ポリイミドシロキサン（収率：95%、イミド化率：100%、対数粘度：0.54、T_g:234℃）が得られ

た。このポリイミド100部と、ポリイミドに対して2重量%のテトラヒドロフラン(THF)200部とを混合溶解して均一な熱可塑性芳香族ポリイミド溶液(濃度:33重量%,30℃の粘度:45ポイズ)を調製した。

【0043】 参考例5

(a)、(b)成分としてa-BPDAと2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(BAPP)とを用いた他は、参考例2と同様にして熱可塑性芳香族ポリイミド溶液を得た。

【0044】 参考例6

芳香族ジカルボン酸成分を添加しないで、(a)芳香族テトラカルボン酸成分として、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDA)113.0部(384ミリモル)および2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(a-BPDA)113.0部(384ミリモル)、(b)芳香族ジアミン成分として、1,4-ジアニソフェニルエーテル(DADE)80.1部(400ミリモル)および1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB)116.9部(400ミリモル)を使用、混合物の濃度を5重量%とした他は参考例1と同様にして、ポリイミド溶液を調製した。

【0045】 実施例1

内容積20リットルの円筒型混合槽に、N,N-ジメチルセアトアミド(DMAc)6200部およびp-フェニレンジアミン(PPD)270.35部(2.5モル)を入れ、窒素中室温(約30℃)で攪拌した。この溶液に3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDA)735.55部(2.5モル)を添加し、6時間攪拌してポリマー濃度18重量%の芳香族ポリイミド酸の溶液を得た。この溶液の固形物濃度は1600ポイズ(30℃)であった。

【0046】このポリイミド酸溶液を使用して、平滑な金属製支持体の上面に押し出して流延し、140℃の熱風で連続的に乾燥し、固化フィルム(自己支持性フィルム、溶融含有率:35重量%)を形成し、その固化フィルムを支持体から剥離した後加熱炉で、200から450℃まで徐々に昇温して、溶媒を除去すると共にポリイミド化して、芳香族ポリイミドフィルム(s-タイプ)を得た。厚みは50μmであった。このポリイミドフィルムの表面を酸素雰囲気中でプラズマ処理を行った。

【0047】参考例2で調製した熱可塑性ポリイミドのコーティング溶液をコンマコーターで塗布した熱可塑性の芳香族ポリイミドフィルムの片面に、5m/minの速度で、乾燥機基準でフィルムに対し20重量%になるような量でコーティングし、得られた積層物を80℃の熱風炉で乾燥した。さらに高温炉内を連続的に移動させ

ながら、200℃で3分間、310℃で3分間熱処理して、厚み60μmの芳香族ポリイミドフィルム(多層フィルム)を得た。

【0048】次いで、図3に示す装置を使用して、原料供給ロール7から前記の長尺の2層ポリイミドフィルム10をその薄膜層Bが上方となるように、供給すると共に、一方、原料供給ロール8から長尺の35μmの銅箔20を供給して、両者をエクスパンダーロール1等で重ね合わせて、続いて、N₂ガス雰囲気中の熱ロール3および4へ供給して、表1に示す条件(50cm/分)で熱圧着し、金属箔積層ポリイミドフィルムを製造した。前記の金属箔積層フィルムについて、その接着強度(90°引離、室温)および耐ハンダ性を測定した。その結果を表1および表2に示す。

【0049】 実施例2

高耐熱性の芳香族ポリイミドフィルムの両面に熱可塑性ポリイミドのコーティング溶液(参考例2)をコンマコーターによってコーティングした他は実施例1に記載の方法と同様にして、基材層Aの両面に熱可塑性ポリイミド層(10μm)を有する3層芳香族ポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの両面に銅箔を供給した他は実施例1と同様にして、5層の金属(銅)箔積層ポリイミドフィルムを得た。結果をまとめて表1、表2に示す。

【0050】 実施例3

熱可塑性ポリイミドのコーティング溶液として、参考例2で得られたポリイミド溶液を使用した他は実施例2と同様に実施して5層の金属(銅)箔積層ポリイミドフィルムを得た。結果をまとめて表1、表2に示す。

【0051】 実施例4

実施例1における固化フィルムの表面に、N-フェニル-4-アミノプロピルエーテルキシランのN,N-ジメチルセアトアミド溶液(シラン化合物濃度:5重量%)を塗布した以外は実施例1に記載の方法と同様にして溶耐熱性の芳香族ポリイミドフィルムを得た。さらにガラス処理をしないで、実施例2と同様に熱可塑性ポリイミド層を両面に設けて金属箔積層ポリイミドフィルムを得た。結果を表1、表2に示す。

【0052】 実施例5

高耐熱性の芳香族ポリイミドフィルムの両面にガラス処理をしないで、参考例4で調製したポリイミド溶液をコーティングし、コーティング後の加熱を150℃で行った他は実施例2と同様に実施して金属箔積層ポリイミドフィルムを得た。結果を表1、表2に示す。

【0053】 実施例6

参考例5で調製したポリイミド溶液(実施例6)を使用した以外は実施例2と同様にを行い金属箔積層ポリイミドフィルムを得た。結果を表1、表2に示す。

【0054】 比較例1~2

参考例8で調製したポリイミド溶液を使用し、圧着

圧力を各々表1の条件に於ては実施例1と同様にして、金属箔積層ポリイミドフィルムを得た。結果を表1、表2に示す。

【0055】実施例7

内容積10リットルの円筒型重合槽に、DMAc、448.0部、PFD227、0.9部(2.1モル)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル180、2.2部(0.8モル)を入れ、槽中を室温(約30℃)で攪拌した。この溶液にs-BPDA441、3.3部(1.5モル)およびピロメリット酸二無水物327、1.8部(1.5モル)を加え、8時間攪拌してポリアミック酸の溶液を得た。この溶液の固形粘度は1700ポイズ(30℃)であった。得られたポリアミック酸を用いて実施例1に記載の方法と同様にして高耐熱性の芳香族ポリイミドフィルム(m-タイプ)を得た。さらに実施例2と同様にして金属箔積層ポリイミドフィルムを得た。結果を表1に示す。

【0056】実施例8

参考例2で得られた熱可塑性ポリイミド溶液を35μmの電解銅箔に塗布し、乾燥後、200℃で5分間加熱し、片側に熱可塑性ポリイミド層(10μm)を有する*

*金属箔を得た。この片面に熱可塑性ポリイミド層を有する金属箔を、実施例7で得られた金属箔積層ポリイミドフィルムの両面に熱可塑性ポリイミド層の側を内にして熱圧着ロール(350℃、40kg/cm)で積層して9層の金属箔積層ポリイミドフィルムを得た。結果を表1、表2に示す。

【0057】実施例9

実施例7で作製した両面に熱可塑性ポリイミド層(厚み10μm)を有するポリイミドフィルム(厚み70μm)を10mm角に切り出し、ポリイミドコートされたシートの上に置き、更にその上に42N1De合金製の筒形リッドフレームを配置し、310℃、30kg/cm²、5秒で加熱圧着を行った。得られた積層体の剥離強度は1.0kg/cmでであった。

【0058】比較例3

高耐熱の芳香族ポリイミドフィルムにプラズマ処理をせず、参考例1のポリアミック酸溶液をコーティング溶液として使用した他は実施例1と同様にして金属箔積層ポリイミドフィルムを得た。結果を表1、表2に示す。

【0059】

【表1】

		多層ポリイミドフィルム									
		基体層 表面 種類	表面 処理	層数	層B		引張 強度 kg/mm ²	伸び %	弾性 率 kg/mm ²	熱膨 率係 数	
					種類	対数 剤					対数 粘度 ℃
実 例	a-タイプ *	s, a-BPDA/4-BAPS	PA	0.38	269	34	31	640	13		
2	同上 *	同上	PA	0.38	269	33	31	620	15		
3	同上 *	s, a-BPDA/DADE, APB	PA	0.38	269	35	33	650	14		
例 4	同上 *	s, a-BPDA/4-BAPS	PA	0.38	269	32	33	630	16		
5	同上 *	a-BPDA/BAPS, BAPP	-	0.54	234	35	34	630	15		
6	同上 *	a-BPDA/BAP P	PA	0.37	240	35	32	630	15		
7	a-タイプ *	s, a-BPDA/4-BAPS	PA	0.38	269	25	56	480	23		
8	s-タイプ *	s, a-BPDA/4-BAPS	PA	0.38	269	25	58	480	23		
比 1	同上 *	s, a-BPDA/DADE, APB	-	1.95	269	33	30	650	14		
較 2	同上 *	s, a-BPDA/DADE, APB	-	1.95	269	32	31	640	15		
3	同上 *	s, a-BPDA/4-BAPS	PA	0.38	269	33	33	650	15		

* : プラズマ処理

†† : アミノシラン処理

- : 処理なし

熱膨率係数: cm/cm/℃

15
【表2】

	金属箔積層ポリアミドフィルム							
	圧着条件 温度 圧力 (℃) (kg/cm ²)		層の 厚み 種類 (μm)	接着強度 上/下 (kg/cm ²)	耐ハンダ性	信頼性		
実1	350	20	3層	95	1.0	—	良好	良好
2	350	20	5	140	0.9	0.8	良好	良好
3	350	20	5	140	0.8	0.9	良好	良好
例4	350	20	5	140	0.9	0.8	良好	良好
5	320	20	5	140	0.9	0.8	良好	良好
6	350	20	5	140	1.0	1.0	良好	良好
7	350	20	5	140	0.9	0.8	良好	良好
8	320	20	5	140	0.8	0.9	良好	良好
9	350	20	8	250	0.8	0.8	良好	良好
比1	380	350	5	140	0.8	0.8	良好	不良
例2	380	40	5	140	0.1	0.1	—	—
3	350	20	5	140	0.3	0.3	—	—

【0061】

【発明の効果】この発明は以上説明したように構成されているので、以下に記載されているような効果を奏する。

【0062】金属箔と低対数粘度の熱可塑性の芳香族ポリイミドフィルム（層）との接着強度が大きい、また、金属箔積層ポリアミドフィルムの耐ハンダ性が良好である。

【0063】また、低対数粘度の熱可塑性の芳香族ポリイミドフィルムを用いるので、金属箔との加熱圧着がゆるやかな条件で行えるので、信頼性の高い結果が得られる。

【0064】また、高耐熱性の芳香族ポリイミドとして、ビフェニルテトラカルボン酸成分を30モル%以上と、フェニレンジアミン成分50モル%とからなるポリイミドを用いると多層ポリアミドフィルムの熱膨張係数が $1 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-5} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ と小さいので、得られる金属箔積層ポリアミドフィルムにはカールが生じず、寸法変化率が小さく寸法精度が優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の3層の金属箔積層ポリアミドフィル

ムの一例を示す断面図である。

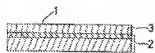
【図2】この発明の5層の金属箔積層ポリアミドフィルムの一例を示す断面図である。

【図3】金属箔積層ポリアミドフィルムを製造する装置の概略図である。

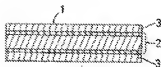
【符号の説明】

- 1 金属箔積層ポリアミドフィルム
- 2 多層芳香族ポリイミドフィルム
- 3 金属箔
- 4 原料供給ロール
- 5 原料供給ロール
- 6 原料供給ロール
- 7 原料供給ロール
- 8 炉
- 9 炉
- 10 2層（または3層）ポリアミドフィルム
- 11 エキスパンダロール
- 12 案内ロール
- 13 熱ロール
- 14 熱ロール
- 15 巻き取りロール
- 20 金属箔
- 20' 金属箔

【圖1】



【圖2】



【圖3】

